

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03059652 A**(43) Date of publication of application: **14.03.91**

(51) Int. Cl.

**G03C 1/89**  
**G03C 1/30**
(21) Application number: **01197194**(22) Date of filing: **28.07.89**(71) Applicant: **KONICA CORP**
 (72) Inventor:  
**YAMADA TAKETOSHI**  
**HANIYU TAKESHI**  
**TAKAMUKAI YASUHIKO**
**(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE  
 MATERIAL SUBJECTED TO ANTISTATIC  
 TREATMENT**
**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent the degradation of antistatic ability after processing and the generation of crazing by providing an antistatic layer formed by using a metal complex contg. zinc and zirconium metal as a hardener.

**CONSTITUTION:** A plastic film supporting body formed by having the antistatic layer consisting of the reaction product of a water soluble conductive polymer,

hydrophobic polymer particles and a hardener is provided with the antistatic layer formed by using the metal complex contg. the zinc and zirconium metal as the hardener. Thus the antistatic layer for the plastic film supporting body which is not degraded in the antistatic ability even after processing and does not craze in the case of provision of a hydrophilic colloidal layer on the upper layer and the silver halide photographic sensitive material which is not desensitized with the lapse of time when applied to a super hard-contrast agent and has high stability are obtd..

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-59652

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>G 03 C 1/89  
1/30

識別記号

庁内整理番号

7102-2H  
7102-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)3月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全20頁)

⑭ 発明の名称 帯電防止処理をしたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 平1-197194

⑯ 出 願 平1(1989)7月28日

⑰ 発 明 者	山 田 岳 俊	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	羽 生 武	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	高 向 保 彦	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

帯電防止処理をしたハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) ①水溶性導電性ポリマー②疎水性ポリマー粒子③硬化剤の反応生成物からなる帯電防止層を有してなるプラスチックフィルム支持体において、該硬化剤として亜鉛及びジルコニウム金属を含有する金属錯体を用いることを特徴とする帯電防止層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

(2) 感光性乳剤層中にヒドラジン化合物またはテトラゾリウム化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プラスチックフィルム支持体用の帯電防止層に関し、特に帯電防止能の優れたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

一般にプラスチックフィルム支持体は、帯電

性が強く、これが使用上多くの制約を与えている例は多い。例えばハロゲン化銀写真感光材料においてはポリエチレンテレフタレートのような支持体が一般に使用されるが、特に冬季の如き低湿度において帯電し易い。最近のように高感度写真乳剤を高速度で塗布したり、高感度の感光材料を自動プリンターを通して露光処理をする場合、特に帯電防止対策が重要である。

感光材料が帯電すると、その放電によりスタチクマークがでたり、またはゴミ等の異物を付着し、これによりピンホールを発生させたりして著しく品質を劣化し、その修正のため非常に作業性をおとしてしまう。このため、一般に感光材料では帯電防止剤が使用され、最近では、含フッ素界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ポリエチレンオキサイド基を含有する界面活性剤ないし高分子化合物、スルホン酸又はリン酸基を分子内に有するポリマー等が用いられている。

特にフッ素系界面活性剤による帯電列調整、あるいは導電性ポリマーによる導電性向上が多く使

用されてきており、例えば特開昭49-91165号および同49-121523号にはポリマー主鎖中に解離基を有するイオン型ポリマーを適用する例が開示されている。

しかしながら、これらの従来技術では、現像処理により、帯電防止能が大犠に劣化してしまう。これはアルカリを用いる現像工程、酸性の定着工程、水洗等の工程を経ることにより帯電防止能が失われるものと思われる。したがって印刷感光材料等のように、処理済みフィルムをさらに用いてプリントするような場合に、ゴミの付着によるピンホール発生等の問題を生ずる。このため例えば特開昭55-84658号、同61-174542号ではカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマー、カルボキシル基を有する疎水性ポリマー及び多官能アジリジンからなる帯電防止層が提案されている。この方法によれば処理後にも帯電防止能を残すことができるが、この帯電防止層は、この層の上にハレーション防止層などの親水性コロイド層を設けた場合、経時保存中にひび割れを生じ、商品価値を大

特徴とする帯電防止層を有するハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

尚、上記感光性乳剤層中には、ヒドラジン化合物またはテトラゾリウム化合物を含有することが望ましい。

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の水溶性導電性ポリマーは、単独で使用するによっても透明な層を形成し得るが、少しの乾燥条件のブレによって層のひび割れを引き起こしてしまう。本発明の構成ではそのひび割れを防ぐために疎水性ポリマー粒子を含有しているが、その効果は大きい。

本発明の請求項1記載の水溶性導電性ポリマーについては、スルホン酸基、硫酸エステル基、4級アンモニウム塩、3級アンモニウム塩、カルボキシル基、ポリエチレンオキシド基から選ばれる少なくとも1つの導電性基を有するポリマーが挙げられる。これらの基のうちスルホン酸基、硫酸エステル基、4級アンモニウム塩基が好ましい。導電性基はポリマー1分子当たり5重量%以上を

大きく損なうことが分かった。さらに、この帯電防止層を有するプラスチックフィルム支持体に、テトラゾリウム化合物またはヒドラジン化合物を使った超硬調化乳剤を適用した場合、経時保存で減感する欠点を有することが分かった。

#### (発明の目的)

上記のような問題に対し、本発明の目的は、現像処理等の処理後も帯電防止能の劣化が起こらず、経時保存中にひび割れを生じないハロゲン化銀写真感光材料を提供することであり、別の目的としては、テトラゾリウム化合物またはヒドラジン化合物を使った超硬調化乳剤を適用した場合経時で減感せず安定性の高いハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

#### (発明の構成)

本発明の上記目的は、①水溶性導電性ポリマー②疎水性ポリマー粒子③硬化剤の反応生成物からなる帯電防止層を有してなるプラスチックフィルム支持体において、該硬化剤として亜鉛及びジルコニウム金属を含有する金属錯体を用いることを

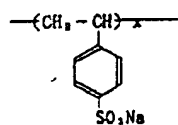
必要とする。水溶性の導電性ポリマー中に含まれるカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、アジリジン基、活性メチレン基、スルフィン酸基、アルデヒド基、ビニルスルホン基のうち、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、アジリジン基、アルデヒド基が好ましい。これらの基はポリマー1分子当たり5重量%以上必要とする。ポリマーの分子量は、3000~100000であり、好ましくは3500~50000である。

以下、本発明に用いられる水溶性導電性ポリマーの化合物例を挙げるがこれに限定されるものではない。

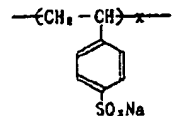
以下



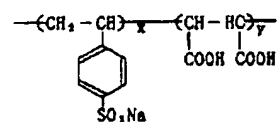
A - 1 ホモポリマー


 $\bar{M} \approx 6\text{万}$ 

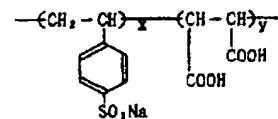
A - 2 ホモポリマー


 $\bar{M} \approx 7\text{万}$ 

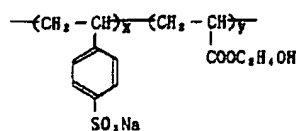
A - 3


 $x:y = 87:34$   
 $\bar{M} \approx 0.5\text{万}$ 

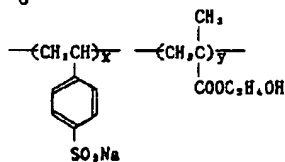
A - 4


 $x:y = 50:50$   
 $\bar{M} \approx 1.2\text{万}$ 

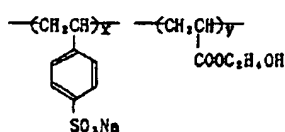
A - 5


 $x:y = 70:30$   
 $\bar{M} \approx 0.5\text{万}$ 

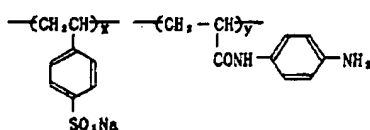
A - 6


 $x:y = 90:10$   
 $M_n = 1\text{万}$ 

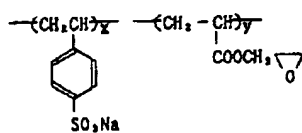
A - 7


 $x:y = 60:40$   
 $M_n = 0.7\text{万}$ 

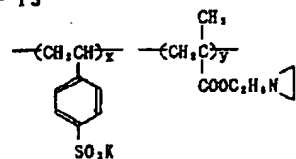
A - 8


 $x:y = 90:10$   
 $M_n = 1.5\text{万}$ 

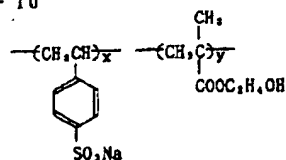
A - 9


 $x:y = 60:40$   
 $M_n = 0.5\text{万}$ 

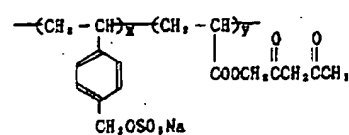
A - 13


 $x:y = 60:40$   
 $M_n = 0.8\text{万}$ 

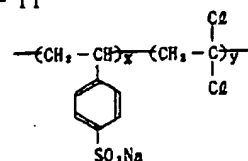
A - 10


 $x:y = 90:10$   
 $M_n = 2\text{万}$ 

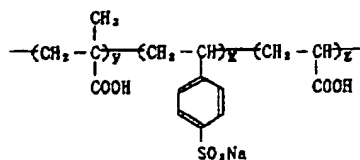
A - 14


 $x:y = 95:5$   
 $\bar{M} \approx 2.5\text{万}$ 

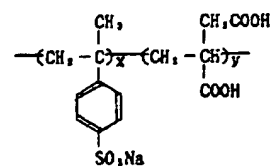
A - 11


 $x:y = 97:3$   
 $\bar{M} \approx 3\text{万}$ 

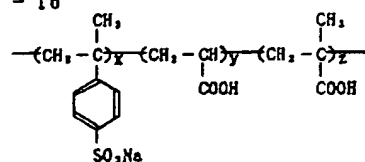
A - 15


 $x:y:z = 80:19:1$   
 $\bar{M} \approx 0.5\text{万}$ 

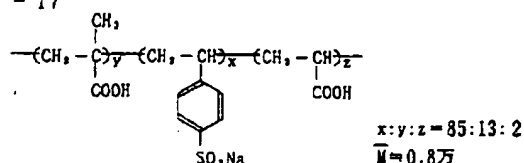
A - 12


 $x:y = 98:2$   
 $\bar{M} \approx 0.5\text{万}$ 

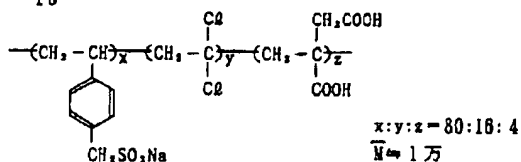
A - 16


 $x:y:z = 70:28:2$   
 $\bar{M} \approx 0.6\text{万}$

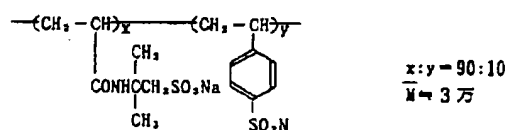
A - 17



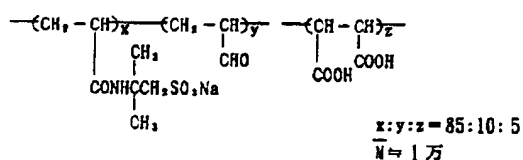
A - 18



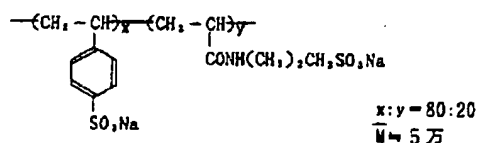
A - 19



A - 20



A - 25



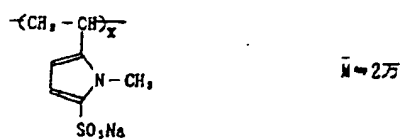
A - 26



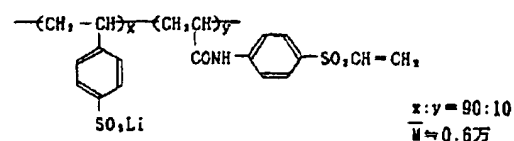
A - 27



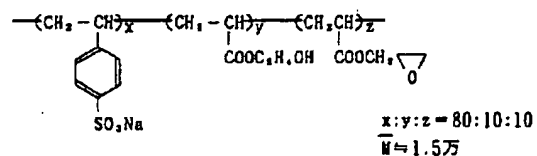
A - 28



A - 21



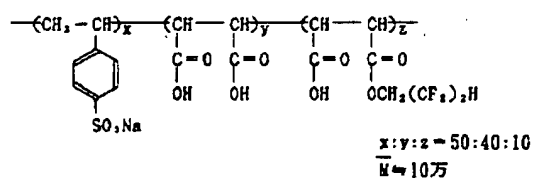
A - 22



A - 23 デキストランサルフェイト

置換度 2.0  $\bar{M} \approx 10$ 万

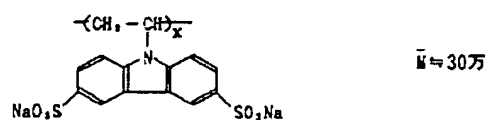
A - 24



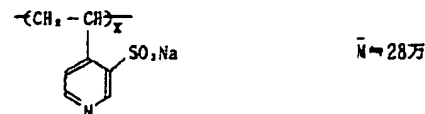
A - 29



A - 30



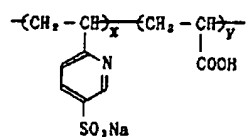
A - 31



A - 32

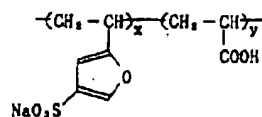


A - 33



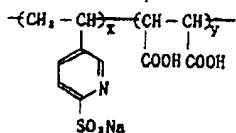
$x : y = 60 : 40$   
 $\bar{M} \approx 8$ 万

A - 37



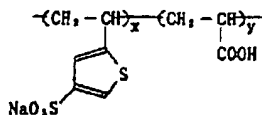
$x : y = 80 : 20$   
 $\bar{M} \approx 6$ 万

A - 34



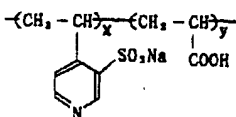
$x : y = 70 : 30$   
 $\bar{M} \approx 0.5$ 万

A - 38



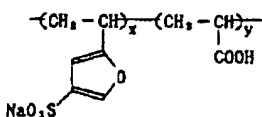
$x : y = 90 : 10$   
 $\bar{M} \approx 4$ 万

A - 35



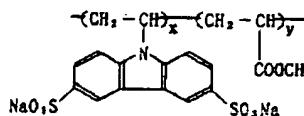
$x : y = 80 : 20$   
 $\bar{M} \approx 5$ 万

A - 39



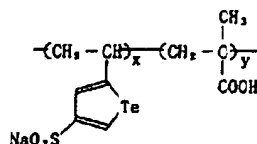
$x : y = 55 : 45$   
 $\bar{M} \approx 2$ 万

A - 36



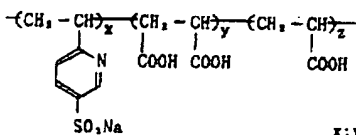
$x : y = 75 : 25$   
 $\bar{M} \approx 4$ 万

A - 40



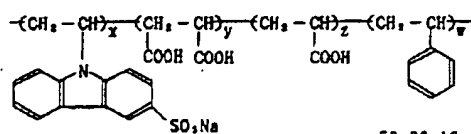
$x : y = 90 : 10$   
 $\bar{M} \approx 6$ 万

A - 41



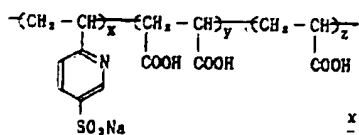
$x : y : z = 80 : 10 : 10$   
 $\bar{M} \approx 1$ 万

A - 44



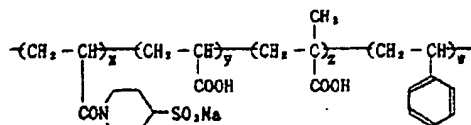
$x : y : z : w = 50 : 30 : 10 : 10$   
 $\bar{M} \approx 6$ 万

A - 42



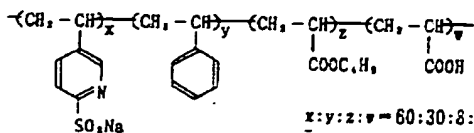
$x : y : z = 70 : 25 : 5$   
 $\bar{M} \approx 3$ 万

A - 45



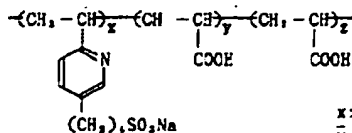
$x : y : z : w = 40 : 30 : 20 : 10$   
 $\bar{M} \approx 5$ 万

A - 43



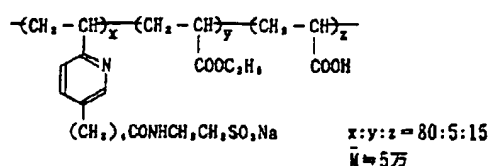
$x : y : z : w = 60 : 30 : 8 : 2$   
 $\bar{M} \approx 5$ 万

A - 46

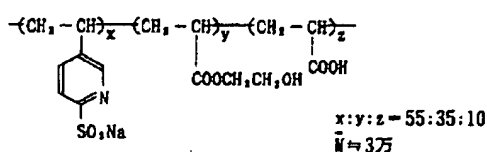


$x : y : z = 60 : 30 : 10$   
 $\bar{M} \approx 3$ 万

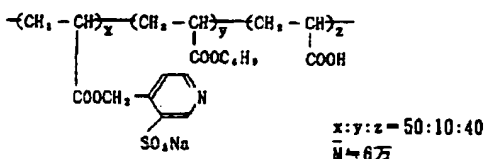
A - 47



A - 48



A - 49



オレフィン誘導体、ハロゲン化エチレン誘導体、アクリルアミド誘導体、メタクリルアミド誘導体、ビニルエステル誘導体、アクリロニトリル等の中から任意の組み合わせで選ばれたモノマーを重合して得られる。特にスチレン誘導体、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレートが少なくとも30モル%含有されているのが好ましい。特に50モル%以上が好ましい。

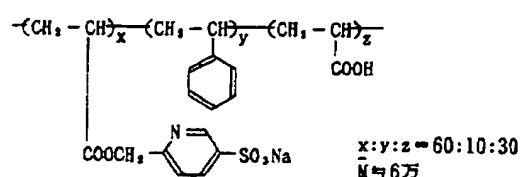
疎水性ポリマーをラテックス状にするには乳化重合をする、固体状のポリマーを低沸点溶媒に溶かして微分散後、溶媒を留去するという2つの方法があるが粒径が細かく、しかもそろったものができるという点で乳化重合することが好ましい。

乳化重合の際に用いる界面活性剤としては、アニオン性、ノニオン性を用いるのが好ましく、モノマーに対し10重量%以下が好ましい。多量の界面活性剤は導電性層をくもらせる原因となる。

疎水性ポリマーの分子量は3000以上であれば良く、分子量による透明性の差はほとんどない。

本発明の硬水性ポリマーの具体例を挙げる。

A - 50



尚、上記(1)～(50)において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ単量体成分のモル%を、又 $\bar{M}$ は平均分子量(本明細書中、平均分子量とは数平均分子量を示す。)を表す。

これらのポリマーは市販又は常法によって得られるモノマーを重合することにより合成することが出来る。これらの化合物の添加量は $0.01\text{g} \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、特に好ましくは $0.1\text{g} \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ である。

次に本発明の水溶性導電性ポリマー層中に含有させる疎水性ポリマー粒子は、実質的に水に溶解しない所謂ラテックス状で含有されている。この疎水性ポリマーは、スチレン、スチレン誘導体、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート


$$B - 1 \quad -(CH_2CH)_n$$

$$B - 2 \quad \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---} \quad \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{---}$$

$$\text{B} - 3 \quad \begin{array}{ccc} \text{-(CH}_2\text{CH)}_n\text{.} & \text{-(CH}_2\text{CH)}_n\text{.} & \text{-(CH}_2\text{CH)}_n\text{.} \\ | & | & | \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{COOC}_2\text{H}_5 - n & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$



B - 4


$-(\text{CH}_2\text{CH})_n$      $-(\text{CH}_2\text{CH})_n$

     $\text{COOC}_2\text{H}_5$

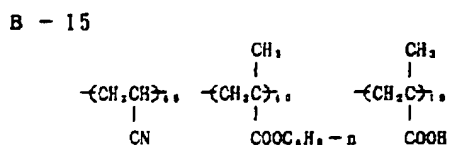
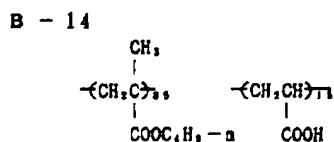
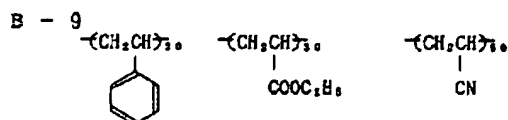
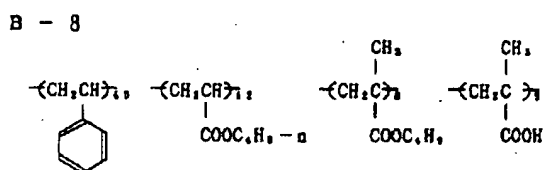
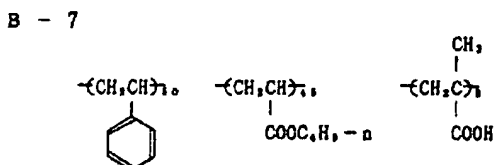
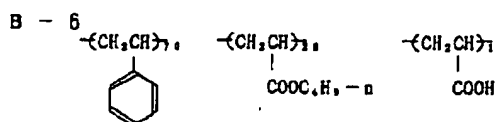


B - 5

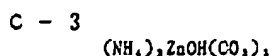
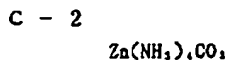
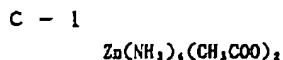
$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   


$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   




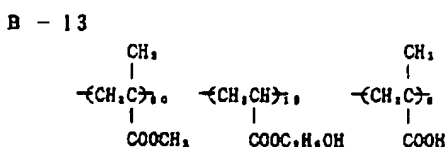
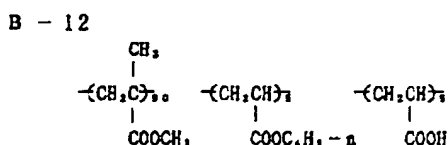
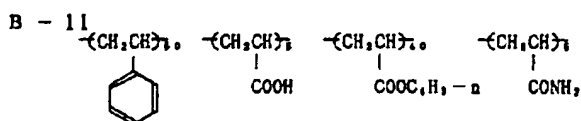
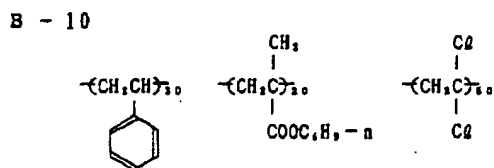


次に、本発明に用いられる亜鉛及びジルコニウム金属を含有する金属錯体の具体例を示すが、これに限定されるものではない。



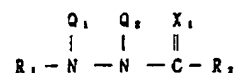
上記金属錯体の使用量は導電性ポリマー1モルに対して $10^{-3}$ ~ $10^3$ モルが好ましい。

従来、有機架橋剤が主に使用されていたが、本発明の金属錯体を使用することにより架橋が充分行われるようになった。



本発明に用いられるヒドラジン化合物は、好ましくは下記一般式(H)で表される化合物である。

一般式(H)



式中、 $\text{R}_1$ は1個の有機残基を表し、 $\text{R}_2$ は水素原子または1個の有機残基を表し、 $\text{Q}_1$ 及び $\text{Q}_2$ は水素原子、アルキルスルホニル基(置換基を有するものも含む)、アリールスルホニル基(置換基を有するものも含む)を表し、 $\text{X}_1$ は酸素原子またはイオウ原子を表す。一般式(I)で表される化合物のうち、 $\text{X}_1$ が酸素原子であり、かつ $\text{R}_2$ が水素原子である化合物が更に好ましい。

上記 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ の1個の有機残基としては、芳香族残基、複素環残基及び脂肪族残基が包含される。

芳香族残基としては、フェニル基、ナフチル基及びこれらに置換基(例えばアルキル基、アルコキシ基、アシルヒドラジノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、カルボ



キシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、スルホニル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレア基、チオウレア基など)のついたものを含む。置換基のついたものの具体例として、例えば、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-オキシエチルフェニル基、4-ドデシルフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-ジエチルアミノフェニル基、4-オクタールアミノフェニル基、4-ベンジルアミノフェニル基、4-アセトアミド-2-メチルフェニル基、4-(3-エチルチオウレイド)フェニル基、4-[2-(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル基、4-[2-(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル基などを挙げる事ができる。

複素環残基としては、酸素、窒素、硫黄、またはセレン原子のうち少なくとも一つを有する五員もしくは六員の単環または縮合環で、これらに置換基がついてもよい。具体的には例えば、ピロリン環、ビリジン環、キノリン環、インドール環、

シクロアルキル基としては、例えば炭素数3~10のもので、具体的には例えばシクロプロピル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等である。アルキル基やシクロアルキル基に対する置換基としてはアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アシロキシ基、シアノ基、スルホニル基、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、弗素、沃素など)、アリール基(例えばフェニル基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基)等であり、置換されたものの具体例としては例えば3-メトキシプロピル基、エトシカルボニルメチル基、4-クロロシクロヘキシル基、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基などを挙げる事ができる。また、アルケニル基としては例えばアリル(allyl)基、アルキニル基としては例えばプロパルギル基を挙げる事ができる。

本発明のヒドラジン化合物の好ましい具体例を

オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環などの残基を挙げることが出来る。

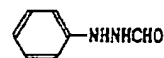
これらの複素環は、メチル基、エチル基等炭素数1~4のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等炭素数1~4のアルコキシ基、フェニル基等の炭素数6~18のアリール基や、クロル、ブロム等のハロゲン原子、アルコシカルボニル基、シアノ基、アミノ基等で置換されていてもよい。

脂肪族残基としては、直鎖及び分枝のアルキル基、シクロアルキル基及びこれらに置換基のついたもの、並びにアルケニル基及びアルキニル基を含む。

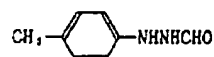
直鎖及び分枝のアルキル基としては、例えば炭素数1~18、好ましくは1~8のアルキル基であって、具体的には例えばメチル基、エチル基、イソブチル基、1-オクタール基等である。

以下に示すが、本発明は何等これによって限定されるものではない。

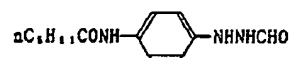
H-1



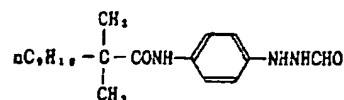
H-2



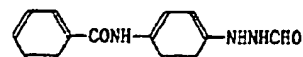
H-3



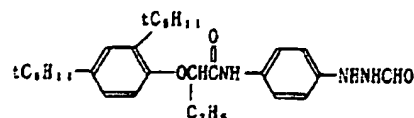
H-4



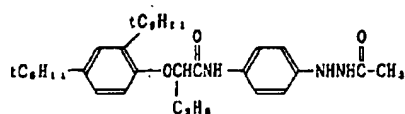
H-5



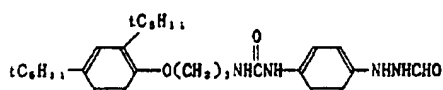
H-6



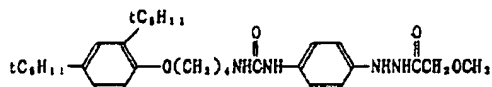
H - 7



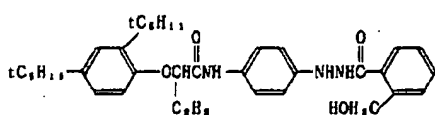
H - 8



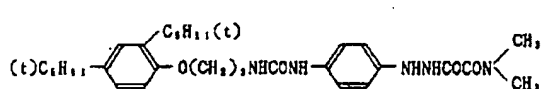
H - 9



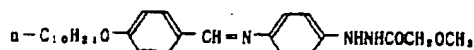
H - 10



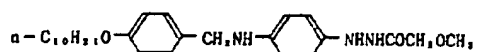
H - 11



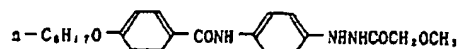
H - 18



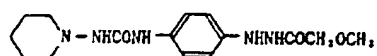
H - 19



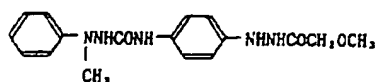
H - 20



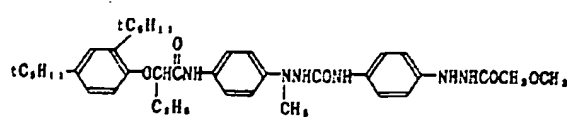
H - 21



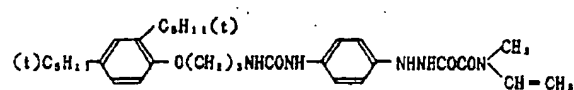
H - 22



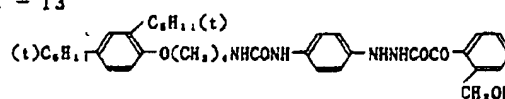
H - 23



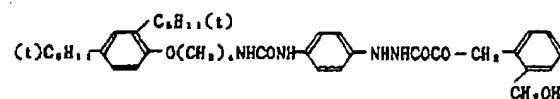
H - 12



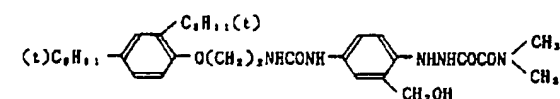
H - 13



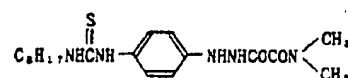
H - 14



H - 15



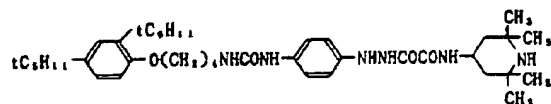
H - 16



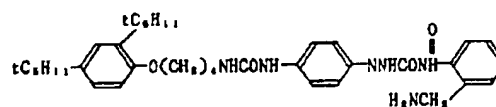
H - 17



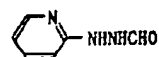
H - 24



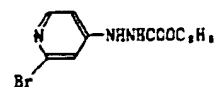
H - 25



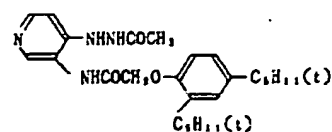
H - 26



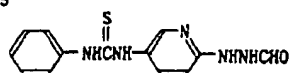
H - 27



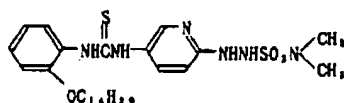
H - 28



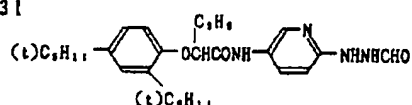
H - 29



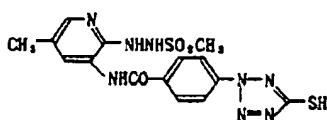
H - 30



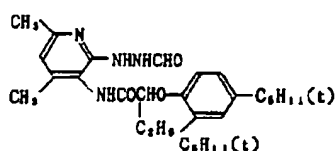
H - 31



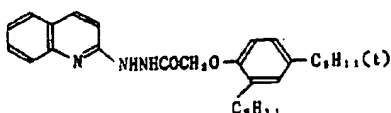
H - 32



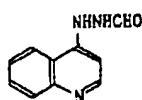
H - 33



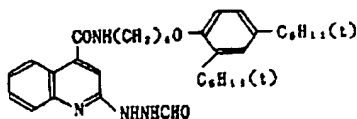
H - 40



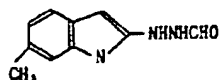
H - 41



H - 42



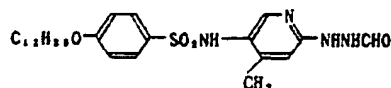
H - 43



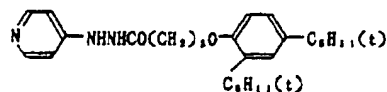
H - 44



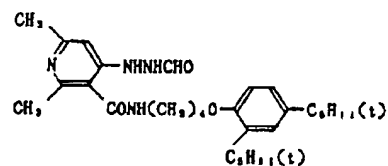
H - 34



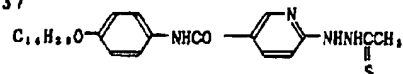
H - 35



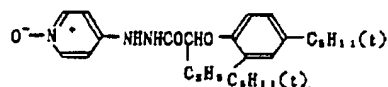
H - 36



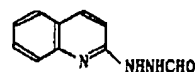
H - 37



H - 38



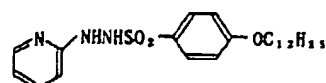
H - 39



H - 45



H - 46

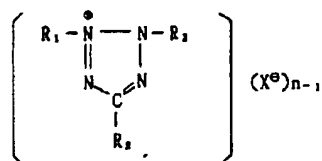


一般式 (H) で表わされるヒドラジン化合物の添加位置はハロゲン化銀乳剤層及び／または支持体上のハロゲン化銀乳剤層側にある非感光層であるが、好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層及び／またはその下層である。添加量は、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$  モル／銀 1 モルが好ましく、更に好ましくは  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  モル／銀 1 モルである。

次に本発明に用いられるテトラゾリウム化合物について説明する。

テトラゾリウム化合物は下記一般式で示すことができる。

一般式〔T〕



本発明において、上記一般式〔T〕で示されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素原子もしくは電子吸引性を示すハメットのシグマ値( $\sigma P$ )が負又は正のものが好ましい。特に負のものが好ましい。

フェニル置換におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 第20巻、304頁、1977年、記載のC.ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、とくに好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基( $\sigma P = -0.17$ 以下いずれも $\sigma P$ 値)エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、*n*-プロピル基(-0.13)、*iso*プロピル基(-0.15)、シ

クロブチル基(-0.15)、*n*-ブチル基(-0.16)、*is* *o*-ブチル基(-0.20)、*n*-ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロキシル基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらはいずれも本発明の一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

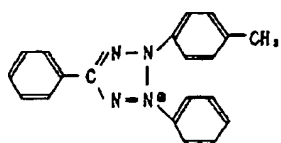
以下本発明に用いられる一般式〔T〕の化合物の具体例を挙げるが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

以下

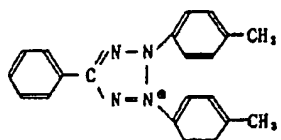


(例示化合物)

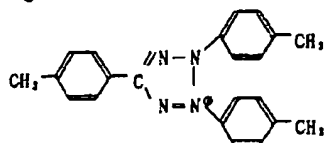
T - 1

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

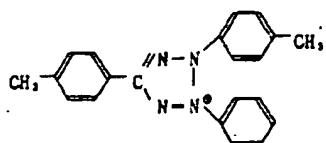
T - 2

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

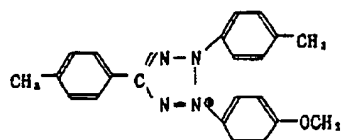
T - 3

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

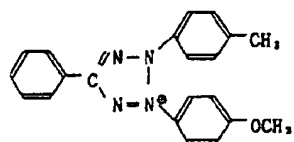
T - 4

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

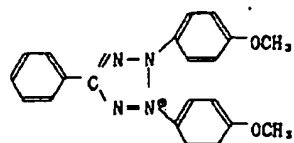
T - 5

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

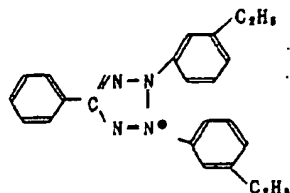
T - 6

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

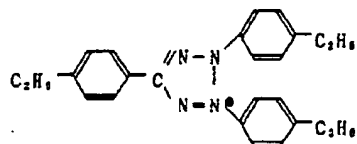
T - 7

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

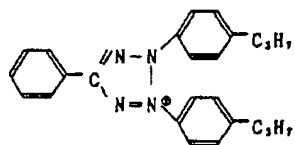
T - 8

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

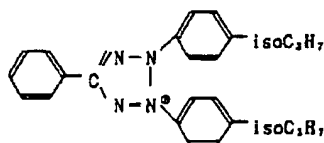
T - 9



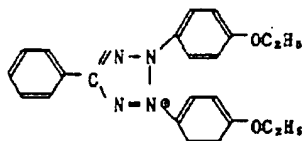
T - 10



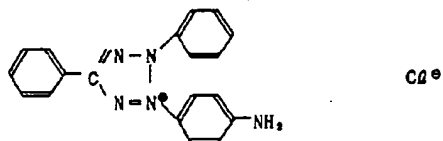
T - 11



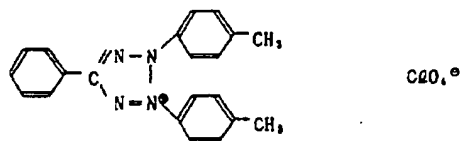
T - 12



T - 17



T - 18

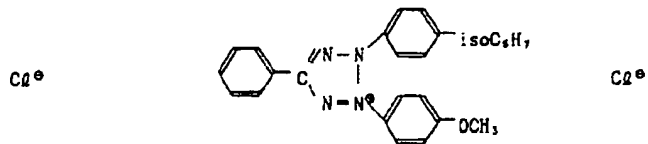


本発明に用いられるテトラゾリウム化合物は、例えばケミカル・レビュー (Chemical Reviews) 第55巻、第335頁～483頁に記載の方法に従って容易に合成することができる。

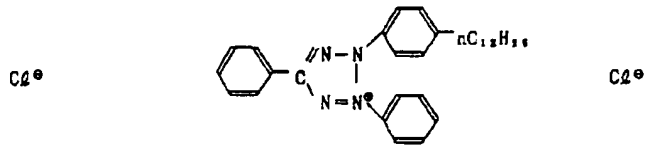
本発明のテトラゾリウム化合物は、本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に含有されるハロゲン化銀1モル当り約1mg以上10gまで、好ましくは約10mg以上約2gまでの範囲で用いられるのが好ましい。

本発明に使用するテトラゾリウム化合物は、単

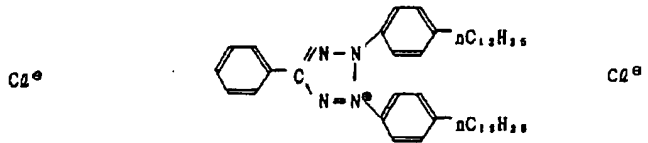
T - 13



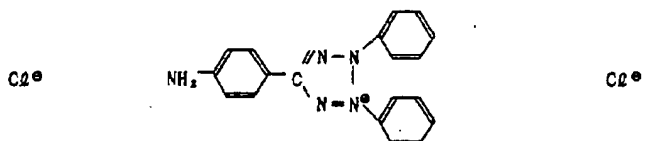
T - 14



T - 15



T - 16



独でもちいることにより好ましい特性を得ることができるが、複数をいかなる比率で組み合わせても好ましい特性を劣化させることはない。

本発明の好ましい一つの実施態様として、本発明に係わるテトラゾリウム化合物をハロゲン化銀乳剤層中に添加することが挙げられる。又本発明の別の好ましい実施態様においては、ハロゲン化銀乳剤層に直接隣接する親水性コロイド層、又は中間層を介して隣接する親水性コロイド層に添加される。

又別の態様としては、本発明に係わるテトラゾリウム化合物を適当な有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類やエーテル類、エステル類等に溶解してオーバーコート法等によりハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層側の最外層になる部分に直接塗布してハロゲン化銀写真感光材料に含有せしめてもよい。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀は、任意の組成の塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀等で少なくとも50モル%の塩化銀

を含有することが好ましい。ハロゲン化銀粒子の平均粒径は $0.025 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく用いられるが $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子の単分散度は、下記式(1)で定義され、その値は5~60が好ましく、より好ましくは8~30となるよう調製する。本発明に係るハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜的に立方晶粒子の縦長で表し、単分散度は粒径の標準偏差を平均粒径で割った値を100倍した数値で表す。

$$\sqrt{\frac{\sum (r-r_i)^2 n_i}{\sum n_i}} \div \bar{r} \times 100 \quad (1)$$

又、本発明で用い得るハロゲン化銀としては、少なくとも2層の多層積層構造を有するタイプのものを好ましく用いることができる。たとえばコア部に塩化銀、シェル部に臭化銀、逆にコア部を臭化銀、シェル部を塩化銀である塩臭化銀粒子であってもよい。このときヨードは任意の層に5%モル以内で含有させることができる。

又、少なくとも2種類の粒子を混合して用いる

布液調製時でも良い。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に添加されるロジウム塩は、単純な塩の他に複塩でも良い。代表的には、ロジウムクロライド、ロジウムトリクロライド、ロジウムアンモニウムクロライドなどが用いられる。

ロジウム塩の添加量は、必要とする感度、階調により自由に変えられるが銀1モルに対して $10^{-1}$ モルから $10^{-4}$ モルの範囲が特に有用である。

またロジウム塩を使用するときに、他の無機化合物例えばイリジウム塩、白金塩、タリウム塩、コバルト塩、金塩などを併用しても良い。イリジウム塩はしばしば高照度特性の改良の目的で、銀1モル当り $10^{-1}$ モルから $10^{-4}$ モルの範囲まで好ましく用いることができる。

本発明において用いられるハロゲン化銀は種々の化学増感剤によって増感することができる。増感剤としては、例えば活性ゼラチン、硫黄増感剤(チオ硫酸ソーダ、アシルチオカルバミド、チオ尿素、アリルイソチオシアネート等)、セレン増

こともできる。例えば主乳粒子は10モル%以下の塩化銀及び5モル%以下のヨードを含有する立方晶、八面体又は平板状の塩臭化銀粒子であり、副粒子はヨード5モル%以下で塩化銀50モル%以上含有する立方晶、八面体又は平板状塩臭化銀粒子からなる混合粒子とすることができる。このように粒子を混合して用いる場合は、主・副粒子の化学増感は任意であるが、副粒子は主粒子より化学増感(イオウ増感や金増感)を控えることにより感度を低くしてもよいし、粒子径や内部にドーブするロジウムなどの貴金属の量を調節して感度を低下させてもよい。また副粒子の内部を金でカプらせてもよいし、コア/シェル法でコアとシェルの組成を変化させてカプらせてもよい。主粒子と副粒子は小粒子程よいが、例えば $0.025 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ の任意の値をとることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤調製時には、ロジウム塩を添加して感度または階調をコントロールする事ができる。ロジウム塩の添加は一般には粒子形成時が好ましいが、化学熟成時、乳剤塗

感剤(N,N-ジメチルセレン尿素、セレン尿素等)、還元増感剤(トリエチレンテトラミン、塩化第1スズ等)、例えばカリウムクロロオーライト、カリウムオーリチオシアネート、カリウムクロロオーレート、2-オーロスルホベンゾチアゾールメチルクロライド、アンモニウムクロロパラデート、カリウムクロロプラチネート、ナトリウムクロロパラダイト等で代表される各種貴金属増感剤等をそれぞれ単独で、あるいは2種以上併用して用いることができる。なお金増感剤を使用する場合は助剂的にロダンアンモンを使用することもできる。

また本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、例えば米国特許第3,567,456号、同3,615,639、同3,579,345、同3,615,608、同3,598,596、同3,598,955、同3,592,853、同3,582,343号、特公昭40-26751、同40-27332、同43-13167、同45-8833、同47-8746号等の明細書に記載されている減感色素及び/又は紫外線吸収剤を用いることができる。

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、例えば米国特許第2,444,607号、同第2,716,062号、

同第3,512,982号、西独国出願公告第1,189,380号、同第2,058,626号、同第2,118,411号、特公昭43-4133号、米国特許第3,342,596号、特公昭47-4417号、西独国出願公告第2,149,789号、特公昭39-2825号、特公昭49-13566号等に記載されている化合物、好ましくは、例えば5,6-トリメチレン-7-ヒドロキシ-S-トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、5,6-テトラメチレン-7-ヒドロキシ-S-トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、5-メチル-7-ヒドロキシ-S-トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、5-メチル-7-ヒドロキシ-S-トリアゾロン(1,5-a)ピリミジン、7-ヒドロキシ-S-トリアゾロン(1,5-a)ピリミジン、5-メチル-6-ブromo-7-ヒドロキシ-S-トリアゾロ(1,5-a)ピリミジン、没食子酸エステル(例えば没食子酸イソアミル、没食子酸ドデシル、没食子酸プロピル、没食子酸ナトリウム)、メルカプタン類(1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトペンツチアゾール)、ベンゾトリアゾール類(5-ブromベンツトリアゾール、5-メチルベンツトリアゾール)、ペンツイミダゾール類(6-ニト

ドデシルアミノプロパン-1,2-ジオール

ドデシルアミノ-1-プロパノール

ドデシルアミノ-1-エタノール

アミノプロパン-1,2-ジオール

ジエチルアミノ-2-プロパノール

ジプロパノールアミン

グリシン

トリエチルアミン

トリエチレンジアミン

アミノ化合物はハロゲン化銀写真感光材料の感光層側の塗設層(例えばハロゲン化銀乳剤層、保護層、下引層の親水性コロイド層)の少なくとも1層及び/又は現像液中に含有させればよく、好ましい実施態様は現像液中に含有する態様である。アミノ化合物の含有量は含有させる対象、アミノ化合物の種類等によって異なるが、コントラスト促進量が必要である。

又現像性を高めるために、フェニドンやハイドロキノンのような現像主薬、ベンゾトリアゾールのような抑制剤を乳剤側に含有せしめることがで

ることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料及び/又は現像液中には、アミノ化合物を含有することが好ましい。

本発明に好ましく用いられるアミノ化合物は、第1級～第4級アミンすべてを包含する。好ましいアミノ化合物の例としてアルカノールアミン類が挙げられる。以下、好ましい具体例を列挙するが、これらに限定されるものでない。

ジエチルアミノエタノール

ジエチルアミノプロパノール

ジエチルアミノプロパン-1,2-ジオール

ジメチルアミノプロパン-1,2-ジオール

ジエタノールアミン

ジエチルアミノ-1-プロパノール

トリエタノールアミン

ジプロピルアミノプロパン-1,2-ジオール

ジオクチルアミノ-1-エタノール

ジオクチルアミノプロパン-1,2-ジオール

きる。あるいは処理液の処理能力を上げるために、バックング層に現像主薬や抑制剤を含有せしめることができる。

本発明に特に有利に用いられる親水性コロイドはゼラチンであるが、ゼラチン以外の親水性コロイドとしては、例えばコロイド状アルブミン、寒天、アラビアゴム、アルギン酸、加水分解されたセルロースアセテート、アクリルアミド、イミド化ポリアミド、ポリビニルアルコール、加水分解されたポリビニルアセテート、ゼラチン誘導体、例えば米国特許第2,614,928号、同第2,525,753号に記載されている如きフェニルカルバミルゼラチン、アシル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、あるいは米国特許第2,548,520号、同第2,831,767号に記載されている如きアクリル酸スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等のエチレン基を持つ重合可能な単量体をゼラチンにグラフト重合したもの等を挙げることができる。これらの親水性コロイドはハロゲン化銀を含有しない層、例えばハレーション防止層、保護

層、中間層等にも適用できる。

本発明に用いる支持体としては、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス板、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム等が代表的なものとして包含される。これらの支持体は、それぞれハロゲン化銀写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の現像に用いられる現像主薬としては次のものが挙げられる。 $\text{HO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{OH}$ 型現像主薬の代表的なものとしては、ハイドロキノンがあり、その他にカテコール、ピロガロール及びその誘導体ならびにアスコルビン酸、クロロハイドロキノン、プロモハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,3-ジプロモハイドロキノン、2,5-ジエチルハイドロキノン、カテコール、4-クロロカテコール、4-フェ

ニル-カテコール、3-メトキシ-カテコール、4-アセチル-ピロガロール、アスコルビン酸ソーダ等がある。

また、 $\text{HO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NH}_2$ 型現像剤としては、オルト及びパラのアミノフェノールが代表的なもので、4-アミノフェノール、2-アミノ-6-フェニルフェノール、2-アミノ-4-クロロ-6-フェニルフェノール、N-メチル-p-アミノフェニール等がある。

更に、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NH}_2$ 型現像剤としては例えば4-アミノ-2-メチル-N,N-ジエチルアニリン、2,4-ジアミノ-N,N-ジエチルアニリン、N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-モルホリン、p-フェニレンジアミン等がある。

ヘテロ環型現像剤としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、1-フェニル-4-アミノ-5-ピラゾロン、5-アミノラウシル等を挙げることができる。

その他、T. H. ジェームス著ザ・セオリー・

オブ・ザ・ホトグラフィック・プロセス第4版 (The Theory of Photographic Process Fourth Edition) 第291~334頁及びジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (Journal of the American Chemical Society) 第73巻、第3,100頁 (1951) に記載されているとき現像剤が本発明に有効に使用し得るものである。これらの現像剤は単独で使用しても2種以上組み合わせてもよいが、2種以上を組み合わせる方が好ましい。また本発明にかかる感光材料の現像に使用する現像液には保恒剤として、例えば亜硫酸ソーダ、亜硫酸カリ、等の亜硫酸塩を用いても、本発明の効果が損なわれることはない。又保恒剤としてヒドロキシルアミン、ヒドラジド化合物を用いることができ、この場合その使用量は現像液1ℓ当たり5~500gが好ましく、より好ましくは20~200gである。

また現像液には有機溶媒としてグリコール類を含有させてもよく、そのようなグリコール類としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、

プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等があるが、ジエチレングリコールが好ましく用いられる。そしてこれらグリコール類の好ましい使用量は現像液1ℓ当たり5~500gで、より好ましくは20~200gである。これらの有機溶媒は単独でも併用しても用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、上記の如き現像抑制剤を含んだ現像液を用いて現像処理することにより極めて保存安定性に優れた感光材料を得ることができる。

上記の組成になる現像液のpH値は好ましくは9~13であるが、保恒性及び写真特性上からpH値は10~12の範囲が更に好ましい。現像液中の陽イオンについては、ナトリウムよりカリウムイオンの比率が高い程現像液の活性度を高めることができるので好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、種々の条件で処理することができる。処理温度は、例えば現像温度は50℃以下が好ましく、特に25℃



～40℃前後が好ましく、又現像時間は2分以内に終了することが一般的であるが、特に好ましくは10秒～50秒が好効果をもたらすことが多い。又現像以外の処理工程、例えば水洗、停止、安定、定着、更に必要に応じて前硬膜、中和等の工程を採用することは任意であり、これらは適宜省略することもできる。更にまた、これらの処理は血現像、枠現像などいわゆる手現像処理でも、ローラー現像、ハンガー現像など機械現像であってもよい。

#### 〔実施例〕

以下実施例によって本発明を具体的に説明する。尚、当然のことではあるが、本発明は以下述べる実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

下引き処理したポリエチレンテレフタレートに  $8 \text{ W/m}^2\text{-min}$  のエネルギーでコロナ放電した後下記構成の帯電防止液を、下記の付量になる様に  $30 \text{ m/min}$  の速さでロールフィットコーティングパン及びエアナイフを使用して塗布した。

表-1

No.	水溶性導電性 ポリマー(A)	疎水性ポリマー 粒子(B)	硬膜剤 (C)	ヒビワレ	
1	A-3	B-3	C-1	○	本発明
2	A-5	B-10	C-3	○	"
3	A-7	B-7	C-3	○	"
4	A-8	B-2	C-1	○	"
5	A-9	B-5	C-2	△	"
6	A-12	B-9	C-1	○	"
7	A-13	B-11	C-1	○	"
8	A-14	B-10	C-1	○	"
9	A-17	B-9	C-1	○	"
10	A-19	B-7	C-1	○	"
11	A-17	B-9	a	×	比較
12	A-19	B-7	a	×	"

a : 特開昭55-84658号記載

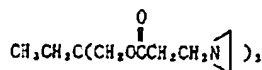


表-1の結果より本発明の試料はヒビワレに対して優れた効果を有することが明らかである。

#### 実施例 2

##### (乳剤の調製)

pH 3.0の酸性雰囲気下でコントロールダブルジェット法によりロジウム塩を、銀1モル当たり  $10^{-3}$ モル含有する平均粒径  $0.11 \mu\text{m}$ 、ハロゲン化銀組成単分散度15、臭化銀を5モル%含む臭化

##### (帯電防止層)

水溶性導電性ポリマー 表-1に示す  $0.6 \text{ g/m}^2$

疎水性ポリマー粒子 表-1に示す  $0.4 \text{ g/m}^2$

硬膜剤(C)  $0.1 \text{ g/m}^2$

90℃、2分間乾燥し140℃、90秒間熱処理した。この帯電防止層の上にゼラチンを  $2.0 \text{ g/m}^2$  になる様に塗布しヒビワレ試験を行った。ゼラチンの硬膜剤としては、ホルマリン、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウムを用いた。結果を表-1に示す。

##### <ヒビワレ試験>

試験片を乾燥したシリカゲルで相対湿度がほぼ0%になった容器に入れ密封し、40℃で3日保存する。保存後試験片を容器から取り出し、ヒビワレの程度を目視でランク付けした。

○ : ヒビワレナシ

△ : ヒビワレは若干生じるが実用上可

× : ヒビワレ多く実用上不可

以下(余白)

銀粒子を作成した。粒子の成長は、ベンジルアデニンを1%のゼラチン水溶液1g当たり30mg含有する系で行った。銀とハライドの混合後、6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり600mg加え、その後水洗、脱塩した。

次いで、ハロゲン化銀1モル当たり60mgの6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えた後、ハロゲン化銀1モル当たり15mgのチオ硫酸ナトリウムを加え、60℃でイオウ増感をした。イオウ増感後安定剤として6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり600mg加えた。

得られた乳剤に添加剤を下記の付量になるように調製添加し、特開昭59-19941号の実施例-1によりラテックス下引処理した厚さ  $100 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布した。

ラテックスポリマー : スチレン-ブチル

アクリレート-アクリル酸3元共重合

ポリマー  $1.0 \text{ g/m}^2$

テトラフェニルホスホニウムクロライド

30 mg/m<sup>2</sup>

サポニン

200 mg/m<sup>2</sup>

ポリエチレングリコール

100 mg/m<sup>2</sup>

ハイドロキノン

200 mg/m<sup>2</sup>

スチレン-マレイン酸共重合体

20 mg/m<sup>2</sup>

ヒドラジン化合物(表-2に示す)

50 mg/m<sup>2</sup>

5-メチルベンゾトリアゾール

30 mg/m<sup>2</sup>

感感色素(M)

20 mg/m<sup>2</sup>

アルカリ処理ゼラチン(等電点4.9)

1.5 g/m<sup>2</sup>

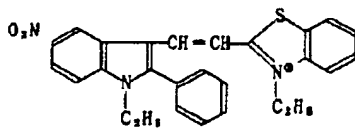
ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル

15 mg/m<sup>2</sup>

銀量

2.8 g/m<sup>2</sup>

感感色素M



(乳剤層保護膜)

乳剤層保護膜として、下記の付量になるよう調製し、乳剤とともに同時重層塗布した。

に帯電防止層を実施例1と同様に塗布し、ついで下記組成のバックング層を添加剤が下記付量になるように調製し、塗布した。

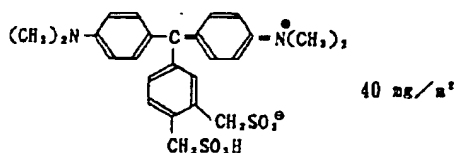
(バックング層)

ラテックスポリマー: ブチルアクリレート

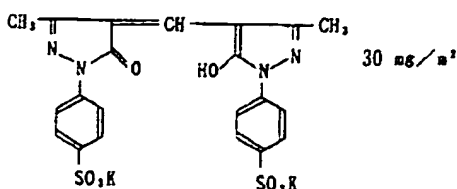
スチレン共重合体 0.5 g/m<sup>2</sup>スチレン-マレイン酸共重合体 100 mg/m<sup>2</sup>クエン酸(塗布後pH5.4に調製) 40 mg/m<sup>2</sup>サポニン 200 mg/m<sup>2</sup>硝酸リチウム塩 30 mg/m<sup>2</sup>

バックング染料

(a)



(b)



弗素化ジオクチルスルホコハク酸エステル

200 mg/m<sup>2</sup>

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

100 mg/m<sup>2</sup>

マツト剤: ポリメタクリル酸メチル(平均粒径 3.5 μm)

100 mg/m<sup>2</sup>

硝酸リチウム塩

30 mg/m<sup>2</sup>

没食子酸プロピルエステル

300 mg/m<sup>2</sup>

2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム

30 mg/m<sup>2</sup>

アルカリ処理ゼラチン(等電点4.9)

1.3 g/m<sup>2</sup>

コロイダルシリカ

30 mg/m<sup>2</sup>

スチレン-マレイン酸共重合体

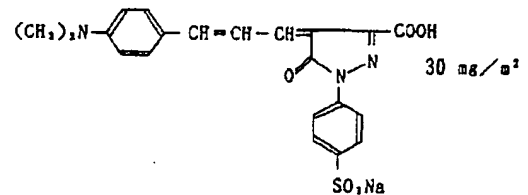
100 mg/m<sup>2</sup>

ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル

15 mg/m<sup>2</sup>

つぎに、乳剤層と反対側の支持体上に、あらかじめ30W/m<sup>2</sup>minのパワーでコロナ放電した後、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート)ラテックスポリマーをヘキサメチレンアジリジン硬膜剤の存在下で塗布し、さら

(c)



アルカリ処理ゼラチン

2.0 g/m<sup>2</sup>

ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル

15 mg/m<sup>2</sup>

(バックング層保護膜)

添加剤を下記付量になるよう調製し、バックング層上部に同時重層塗布した。

ジオクチルスルホコハク酸エステル

200 mg/m<sup>2</sup>

マツト剤: ポリメタクリル酸メチル

(平均粒径 4.0 μm)

50 mg/m<sup>2</sup>

アルカリ処理ゼラチン(等電点 4.9)

1.0 g/m<sup>2</sup>

弗素化ドデシルベンゼンスルホン酸

ナトリウム

50 mg/m<sup>2</sup>

ビス(ビニルスルホニルメチル)

エーテル 20 mg/m<sup>2</sup>

なお、上記塗布液のpHはあらかじめ5.4に調整してから塗布した。

以上のようにして得られた試料をそれぞれ2つに分け、一方は23℃相対湿度55%で3日間保存した。残りの一方は23℃相対湿度55%で3時間調整した後、重ねた状態で防湿袋に封入し、55℃で3日間保存して強制劣化させ経時代用試料を作成した。両方の試料を、ステップウェッジを通して露光後、下記に示す現像液、定着液を使用して現像処理した後、感度及び表面比抵抗を求めた。なお感度は光学濃度で1.0になる露光量とし、相対感度で表した。結果を表2に示した。

現像処理条件

工程	温度	時間
現像	34℃	15秒
定着	32℃	10秒
水洗	常温	10秒

現像液処方

硼酸	6 g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2 g
酢酸(90% 水溶液)	13.6ml

(組成B)

純水(イオン交換水)	17 ml
硫酸(50%の水溶液)	4.7g
硫酸アルミニウム(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算含量が8.1%の水溶液)	26.5g

定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1ℓに仕上げて用いた。この定着液のpHは約4.3であった。

以下(空白)

ハイドロキノン 25 g

1-フェニル-4,4ジメチル-3-

ピラゾリドン 0.4 g

臭化ナトリウム 3 g

5-メチルベンゾトリアゾール 0.3 g

5-ニトロインダゾール 0.05g

ジエチルアミノプロパン-1,2-ジオール 10 g

亜硫酸カリウム 90 g

5-スルホサリチル酸ナトリウム 75 g

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 2 g

水で1ℓに仕上げた。

pHは、苛性ソーダで11.5とした。

定着液処方(組成A)

チオ硫酸アンモニウム(72.5% 水溶液)	240 ml
亜硫酸ナトリウム	17 g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g

表-2

No.	水溶性導電 ポリマー (A)	結水性ポリマー 粒子 (B)	硬膜剤 (C)	ヒドラジン 化合物 (H)	表面比抵抗Ω		相対感度		本発明 比較
					保存I	保存II	保存I	保存II	
1	3	3	1	24	1.8×10 <sup>10</sup>	3.4×10 <sup>10</sup>	1.03	1.05	
2	7	7	3	25	2.2×10 <sup>10</sup>	4.2×10 <sup>10</sup>	1.00	1.02	
3	9	5	2	1	1.6×10 <sup>10</sup>	1.8×10 <sup>10</sup>	1.01	1.04	
4	13	11	1	23	2.5×10 <sup>10</sup>	4.7×10 <sup>10</sup>	1.05	1.07	
5	17	9	1	24	2.7×10 <sup>10</sup>	4.2×10 <sup>10</sup>	1.04	1.07	
6	17	9	4	24	2.7×10 <sup>10</sup>	2.8×10 <sup>11</sup>	1.04	1.24	

\* 保存I: 23℃, 55%RH 3日間保存後測定  
保存II: 23℃, 55%RH 3時間調整後、防湿袋中で55℃, 3日間保存測定

表2の結果から本発明の試料は、経時保存による感度低下が少なく、また処理後の帯電防止能の劣化も少ないことが分かる。

### 実施例3

実施例2と同様にして、ロジウム塩を銀1モル当たり $10^{-3}$ モルを含有し、平均粒径 $0.20\mu\text{m}$ 、分散度20の臭化銀を2モル%含む塩臭化銀粒子を作成した。これを実施例2と同様に処理、水洗、脱塩後イオウ増感を施した。

得られた乳剤に添加剤を下記の付量になるように調製添加し、実施例1で用いた下引加工済ポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布した。

ラテックスポリマー:

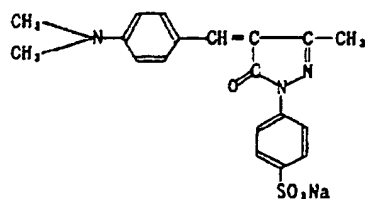
スチレン-ブチルアクリレートアクリル酸

3元共重合ポリマー	1.0g/m <sup>2</sup>
フェノール	1mg/m <sup>2</sup>
サポニン	200mg/m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼン	
スルホン酸ナトリウム	50mg/m <sup>2</sup>
テトラゾリウム化合物(表-3に示す)	50mg/m <sup>2</sup>

ジオクチルスルホコハク酸エステル	100mg/m <sup>2</sup>
マット剤:不定型シリカ	50mg/m <sup>2</sup>
化合物(O)	30mg/m <sup>2</sup>
5-メチルベンゾトリアゾール	20mg/m <sup>2</sup>
化合物(P)	500mg/m <sup>2</sup>
没食子酸プロピルエステル	300mg/m <sup>2</sup>
スチレン-マレイン酸共重合体	100mg/m <sup>2</sup>
アルカリ処理ゼラチン(等電点4.9)	1.0g/m <sup>2</sup>
ホルマリン	10mg/m <sup>2</sup>

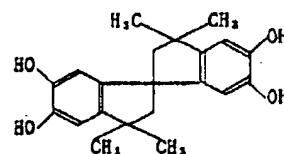
尚、あらかじめクエン酸でpH5.4に調整したのを塗布した。

化合物(P)

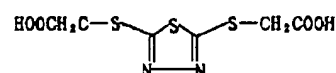


次に乳剤層とは、反対側の支持体上に、実施例2と全く同様にして帯電防止層、バックング層を設けた。ただしこの時のバックング層の硬膜剤は

化合物(N)	40mg/m <sup>2</sup>
化合物(O)	50mg/m <sup>2</sup>
スチレン-マレイン酸共重合体	20mg/m <sup>2</sup>
アルカリ処理ゼラチン(等電点4.9)	2.0g/m <sup>2</sup>
銀量	3.5g/m <sup>2</sup>
ホルマリン	10mg/m <sup>2</sup>
化合物(N)	



化合物(O)



尚、塗布液はあらかじめ水酸化ナトリウムpH6.5に調整したのを塗布した。乳剤保護膜として、添加剤を下記の付量になるように調製し、乳剤塗布液とともに同時重層塗布した。

弗素化ジオクチル

スルホコハク酸エステル	100mg/m <sup>2</sup>
-------------	----------------------

ホルマリンを使用した。

実施例2と同様に処理し、評価した。ただし、現像液は下記のものを用いた。得られた結果を表-3に示す。

(組成A)

純水(イオン交換水)	150ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2g
ジエチレングリコール	50g
亜硫酸カリウム(55% v/v 水溶液)	100ml
炭酸カリウム	50g
ハイドロキノン	15g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	30mg
水酸化カリウム 使用液のpHを10.4にする量	
臭化カリウム	4.5g

(組成B)

純水(イオン交換水)	3mg
ジエチレングリコール	50g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	
酢酸(90% 水溶液)	0.3ml

1-フェニル-3-ピラゾリドン

500mg

現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1ℓに仕上げて用いた。

以下



表-3

No.	水溶性導電 ポリマー (A)	疎水性ポリマー 粒子 (B)	硬膜剤 (C)	テトラゾリウム 化合物 (T)	表面比抵抗値Ω		相対感度	
					保存I	保存II	保存I	保存II
1	5	10	3	2	$1.2 \times 10^{10}$	$2.1 \times 10^{10}$	1.03	1.05
2	8	2	1	11	$2.0 \times 10^{10}$	$3.8 \times 10^{10}$	1.02	1.04
3	12	9	1	2	$3.0 \times 10^{10}$	$5.0 \times 10^{10}$	1.02	1.05
4	14	10	1	7	$2.5 \times 10^{10}$	$4.6 \times 10^{10}$	1.00	1.02
5	19	7	1	12	$1.8 \times 10^{10}$	$3.4 \times 10^{10}$	1.01	1.03
6	19	7	2	12	$1.8 \times 10^{10}$	$1.5 \times 10^{11}$	1.01	1.22

\* 保存I: 23℃, 55%RH 3日間保存後測定

保存II: 23℃, 55%RH 3日間曝露後、防湿袋中で55℃, 3日間保存後測定

表3の結果からも実施例2のヒドラジン化合物の場合と同様に本発明の試料は経時保存による感度低下が少なく、処理後の帯電防止能の劣化も少ない。

## 〔発明の効果〕

本発明により、処理後も帯電防止能の劣化がおこらず、しかも親水性コロイド層を上層に設けた場合のひびわれを生じないプラスチックフィルム支持体用の帯電防止層及びこの帯電防止層を超硬調剤に適用した場合、経時で減感しない安定性の高いハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

出願人 コニカ株式会社